

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 143/70

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 16 612 A 1

11

Offenlegungsschrift 26 16 612

21

Aktenzeichen:

P 26 16 612.1

22

Anmeldetag:

15. 4. 76

43

Offenlegungstag:

13. 1. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

11. 6. 75 Japan 70311-75

19. 11. 75 Japan 138988-75

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Chlorsulfonylbenzoylchlorid

71

Anmelder:

Ihara Chemical Industry Co., Ltd., Tokio

74

Vertreter:

Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

72

Erfinder:

Koike, Wataro; Kimoto, Takahiro; Shizuoka;
Matsui, Sadayoshi, Shimizu, Shizuoka (Japan)

DT 26 16 612 A 1

BEST AVAILABLE COPY

12.76 609 882/1144

9/90

IR-2
1A-1647

IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.,
T o k y o , Japan

Verfahren zur Herstellung von Chlorsulfonylbenzoylchlorid

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlorsulfonylbenzoylchlorid, welches eine wichtige Zwischenstufe zur Herstellung von Medikamenten, Nahrungsmittelzusätzen und Agrochemikalien ist.

Bisher sind die folgenden Verfahren zur Herstellung von Chlorsulfonylbenzoylchlorid bekannt:

(1) Chlorsulfonylbenzoylchlorid kann hergestellt werden durch Chlorierung eines Alkalimetallsalzes oder Ammoniumsalzes einer aromatischen Sulfocarbonsäure mit Phosphorpentachlorid oder einer Mischung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid.

(Berihite, Band 31, Seite 1649; ibid. Band 31, Seite 1654; ibid. Band 55, Seite 1506;

American Chemical Journal, Band 13, Seite 261;

ibid. Band 30, Seite 487; ibid. Band 23, Seite 235;

ibid. Band 23, Seite 239; ibid. Band 25, Seite 204 und ibid. Band 50, Seite 196).

(2) Benzotrichlorid wird mit Chlorsulfonsäure chlorsulfonyliert, wobei man m-Chlorsulfonylbenzotrichlorid erhält und das Produkt wird erhitzt, wobei man m-Chlorsulfonylbenzoylchlorid erhält (US-PS 3 290 370).

(3) Benzoesäure wird chlorsulfonyliert, wobei man m-Chlorsulfonylbenzoesäure erhält und das Produkt wird mit Thionylchlorid chloriert, wobei man m-Chlorsulfonylbenzoylchlorid erhält (GB-PS 921 520).

609882/1144

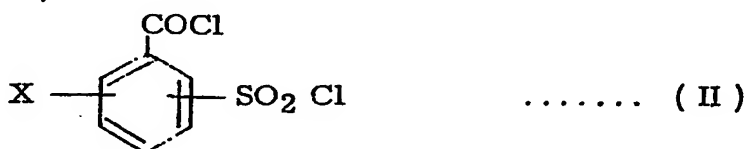
Diese herkömmlichen Verfahren haben jedoch verschiedenste Nachteile und sie eignen sich nicht für die industrielle Durchführung. Bei dem ersteren Verfahren (1) verwendet man Phosphorpentachlorid oder eine Mischung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid als Chlorierungsmittel. Dieses Chlorierungsmittel ist teuer und Phosphoroxychlorid oder Metaphosphorsäure werden als Nebenprodukte gebildet, so daß es unumgänglich ist, das gebildete Chlorsulfonylbenzoylchlorid durch Destillation zu reinigen. Phosphoroxychlorid oder Metaphosphorsäure, welche als Nebenprodukte gebildet werden, können zu Umweltverschmutzung führen. Ferner führt dieses Verfahren nachteiligerweise zu einer Verfärbung des Reaktionsprodukts und zu geringen Ausbeuten an Chlorsulfonylbenzoylchlorid.

Andererseits ist es bei dem herkömmlichen Verfahren (2), bei dem Benzotrichlorid chlorsulfoniert und erhitzt wird, schwierig, eine Hydrolyse des angestrebten Produktes zu verhindern und es ist schwierig, das angestrebte Produkt in hohen Ausbeuten zu erhalten.

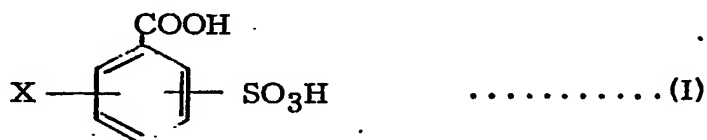
Das herkömmliche Verfahren (3), bei dem Benzoesäure chlorsulfoniert wird, und dann mit Thionylchlorid chloriert wird, führt zur Entwicklung von Schwefeldioxidgas, was zu schwerwiegenden Umweltverschmutzungsproblemen führt. Darüber hinaus ist es bei den Verfahren (2) und (3) (Chlorsulfonierung) nicht möglich, o-Chlorsulfonylbenzoylchloride oder p-Chlorsulfonylbenzoylchloride herzustellen, welche die Chlorsulfonylgruppe in o-Position oder p-Position zur Chlorformylgruppe aufweisen.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein wirtschaftliches und industriell durchführbares Verfahren zur Herstellung von Chlorsulfonylbenzoylchlorid in hoher Ausbeute und in hoher Reinheit zu schaffen.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung von Chlorsulfonylbenzoylchlorid der folgenden allgemeinen Formel geschaffen



wobei X ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe bedeutet, wobei man Phosgen mit einer aromatischen Sulfocarbonsäure der Formel



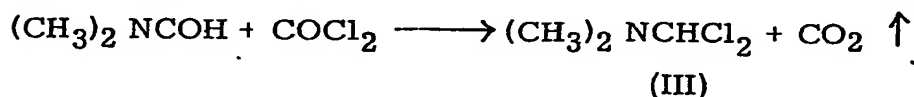
oder ein Alkalimetallsalz oder Erdalkalimetallsalz derselben in Gegenwart von Dimethylformamid umgesetzt.

Die Erfinder haben Verfahren zur Herstellung von Chlorsulfonylbenzoylchlorid in hoher Reinheit und mit hoher Ausbeute untersucht, um die Nachteile der herkömmlichen Verfahren zu überwinden. Es wurde festgestellt, daß sowohl die Carboxylgruppe als auch die Sulfonsäuregruppe der aromatischen Sulfocarbonsäure gleichzeitig chloriert werden können, wenn man Phosgen mit der aromatischen Sulfocarbonsäure oder dem Alkalimetallsalz oder Erdalkalimetallsalz derselben in Gegenwart von Dimethylformamid umgesetzt. Dabei erhält man das angestrebte Chlorsulfonylbenzoylchlorid in hoher Ausbeute und mit hoher Reinheit. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, welches durch das nachstehende Formelschema veranschaulicht wird, reagiert Dimethylformamid mit Phosgen in einer Reaktionsstufe (I) und das dabei gebildete Reaktionsprodukt (III) dient als Chlorierungsmittel für die Chlorierung der aromatischen Sulfocarbonsäure (a) oder des Alkalimetallsalzes der aromatischen Sulfocarbonsäure (b), (c) oder (d) oder das Erdalkalimetallsalz

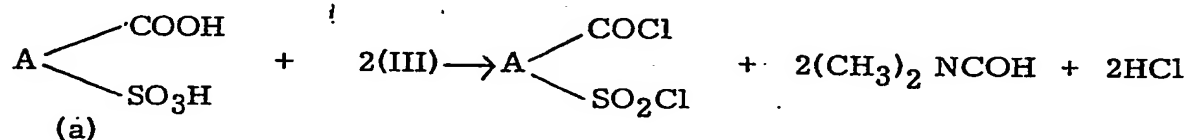
609882/1144

der aromatischen Sulfocarbonsäure (e), (f) oder (g), wobei die Chlorierung gemäß den Stufen (2), (3) und (4) stattfindet. Dabei erhält man das angestrebte Chlorsulfonylbenzoylchlorid (II) und das Dimethylformamid wird zurückgebildet.

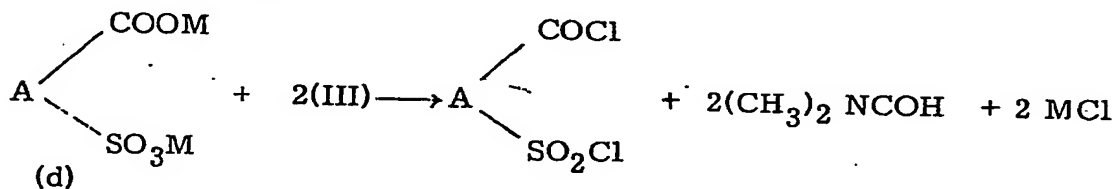
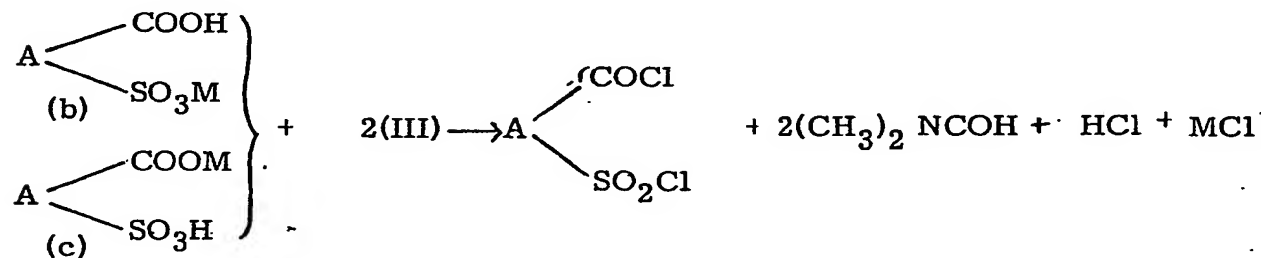
Reaktion (1):

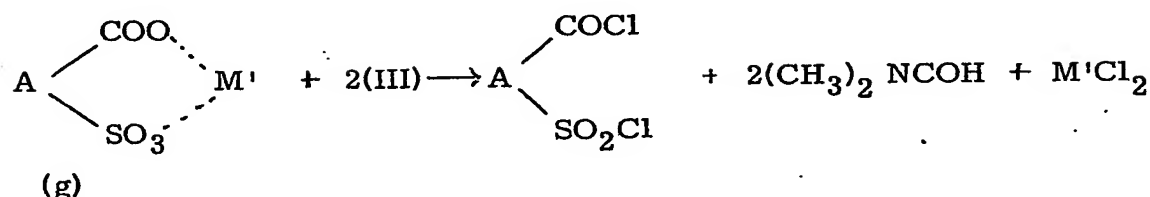
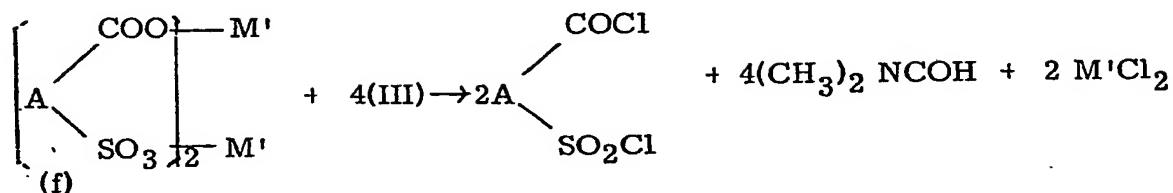
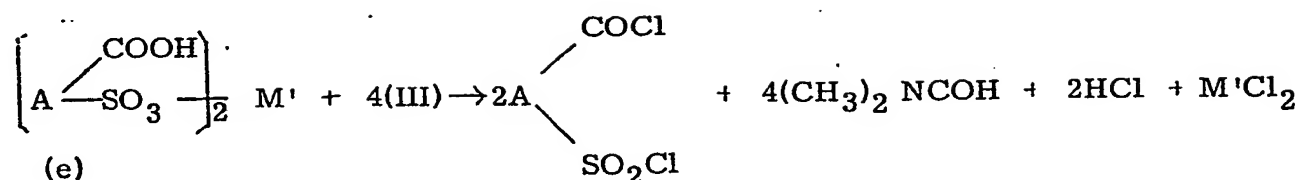


Reaktion (2):



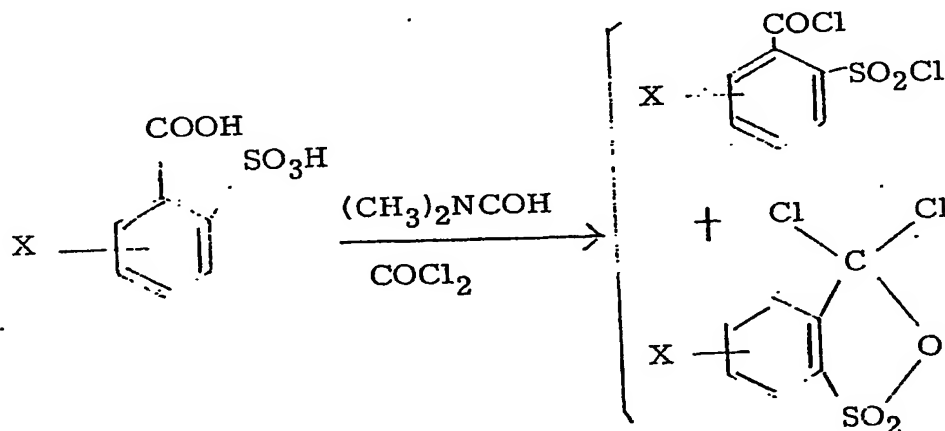
Reaktion (3):



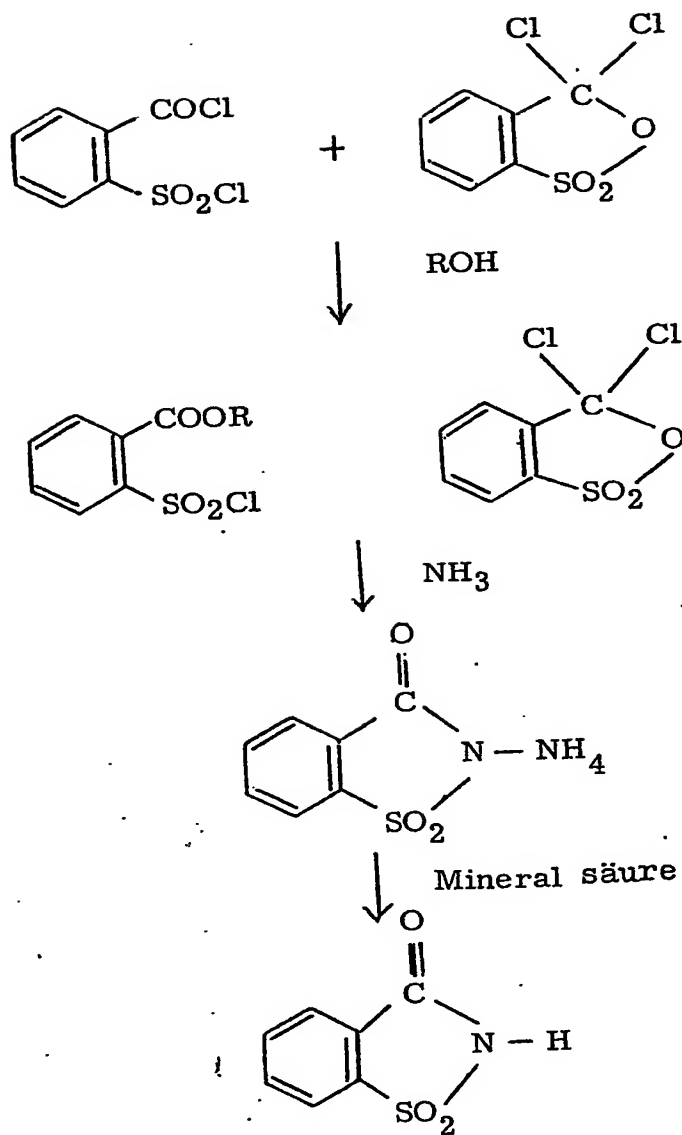
Reaktion (4):

Dabei bedeutet A einen Benzolring, welcher ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe tragen kann und M bedeutet ein Alkalimetall und M' bedeutet ein Erdalkalimetall.

Wenn die o-Sulfocarbonsäure oder das Metallsalz derselben, bei der die Sulfonsäuregruppe in Orthoposition zur Carboxylgruppe steht, als Ausgangsmaterial eingesetzt wird, so erhält man eine Mischung von o-Chlorsulfonylbenzoylchlorid und Dichlortolylsulton gemäß nachfolgendem Reaktionsschema



Die Mischung aus o-Chlorsulfonylbenzoylchlorid und Dichlortolylsulton kann als Ausgangsmaterial für die nachfolgende Stufe ohne Trennung und Reinigung dienen. Zum Beispiel reagiert nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Phosgen mit o-Sulfobenzoesäure oder dem Alkalimetallsalz oder dem Erdalkalimetallsalz von o-Sulfobenzoesäure in Gegenwart von Dimethylformamid. Die erhaltene Reaktionsmischung von o-Chlorsulfonylbenzoylchlorid und Dichlortolylsulton wird mit einem Alkohol vermischt, um das o-Chlorsulfonylbenzoylchlorid zu verestern. Die Mischung des Esters des o-Chlorsulfonylbenzoylchlorids und des Dichlortolylsultons wird mit Ammoniak vermischt, wobei das Ammoniumsalz von o-Sulfobenzimid gebildet wird. Das o-Sulfobenzimid ist brauchbar als Zwischenstufe für die Herstellung von Medikamenten (Süßstoffe für Diabetiker), Nahrungsmittelzusätzen (Süßstoffen) oder Agrochemikalien. Dieses wird erhalten, indem man das Ammoniumsalz des o-Sulfobenzimids mit Mineralsäure behandelt.



Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird als Ausgangsmaterial die aromatische Sulfocarbonsäure der Formel (I) oder das Alkalimetallsalz oder Erdalkalimetallsalz derselben verwendet. Die Sulfonsäuregruppe und die Gruppe X der Formel (I) können an jeder gewünschten Position des Benzolrings stehen. X bedeutet ein Wasserstoffatom, eine Nitrogruppe oder ein Halogenatom, wie Chlor, Brom, Jod oder Fluor. Aromatische Sulfocarbonsäuren (I) können hergestellt werden durch Oxydation von Toluolsulfonsäure oder durch Sulfonierung von aromatischen Carbonsäuren. Die Alkalimetallsalze oder Erdalkalimetallsalze der aromatischen Sulfocarbonsäuren können Alkalimetallsalze gemäß den Formeln (b), (c) oder (d) in Reaktion (3) oder Erdalkalimetallsalze gemäß den Formeln (e), (f) oder (g) in Reaktion (4) sein oder Mischungen derselben. Bei den Alkalimetallsalzen handelt es sich vorzugsweise um Natrium- oder Kaliumsalze und bei den Erdalkalimetallsalzen handelt es sich vorzugsweise um Mangesiumsalze, Calciumsalze oder Bariumsalze. Die Monometallsalze (b) und (e) für die Reaktionen (3) und (4) können durch Aussalzen der aromatischen Sulfocarbonsäure (I) erhalten werden. Die Dimetallsalze (d), (f) und (g) der Reaktionen (3) und (4) können hergestellt werden durch Neutralisieren der aromatischen Sulfocarbonsäure (I) mit einem Alkalimetallhydroxid oder einem Erdalkalimetallhydroxid. Die Reaktion der aromatischen Sulfocarbonsäure (I) oder des Alkalimetallsalzes oder Erdalkalimetallsalzes derselben mit Phosgen in Gegenwart von Dimethylformamid wird gewöhnlich in einem inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt.

Die Menge an Dimethylformamid, welche bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, liegt gewöhnlich im Bereich von weniger als 1 Mol und insbesondere von 0,01 - 0,3 Mol und speziell von 0,03 - 0,1 Mol pro Mol der aromatischen Sulfocarbonsäure (I) oder des Salzes derselben. Man kann auch einen Überschuß an Dimethylformamid einsetzen, obgleich dies nicht wirtschaftlich ist. Die Menge an Phosgen beträgt vorzugsweise mehr als das Äquivalent (stöchiometrische Menge) .

Vorzugsweise handelt es sich um einen Überschuß von 5 - 20 %. Phosgen kann direkt in das Reaktionssystem eingeführt werden. Man kann jedoch auch derart verfahren, daß man Phosgen in einem inerten Lösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff, Toluol oder dgl., auflöst.

Als inertes organisches Lösungsmittel kann man bei der Reaktion einen aliphatischen Kohlenwasserstoff, wie Cyclohexan, n-Hexan oder dgl.; einen Halogenkohlenwasserstoff, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Tetrachloräthylen oder dgl.; einen aromatischen Kohlenwasserstoff, wie Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol oder dgl.; einen Äther, wie Diäthyläther, Dibutyläther, Dioxan oder dgl.; ein Keton, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisopropylketon oder dgl.; ein Nitril, wie Acetonitril, Propionitril oder dgl. oder einen Ester, wie Äthylacetat, Butylacetat oder dgl. einsetzen.

Die Reaktionstemperatur und die Reaktionszeit hängen ab von der Art der aromatischen Sulfocarbonsäure oder des Alkalimetallsalzes oder Erdalkalimetallsalzes derselben sowie von der Geschwindigkeit der Phosgenzufuhr. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich im Bereich von 20 - 150 °C und insbesondere im Bereich von 40 - 100 °C. Die Reaktionsdauer liegt gewöhnlich im Bereich von 5 - 7 h und kann kürzer als 8 h sein. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird gemäß dem Reaktionsschema Chlorwasserstoff oder Alkalimetallchlorid oder Erdalkalimetallchlorid als Nebenprodukt gebildet. Der Chlorwasserstoff kann leicht durch Verwendung eines geeigneten Absorptionsturms zurückgewonnen werden. Die Metallchloride können leicht nach herkömmlichen Verfahren abgetrennt werden.

Im folgenden sollen die charakteristischen Merkmale und Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens erläutert werden.

(1) Sowohl die Carboxylgruppe als auch die Sulfonsäuregruppe der aromatischen Sulfocarbonsäure können simultan unter milden Bedingungen chloriert werden. Demgemäß ist es

609882/1144

nicht erforderlich, ein Zwischenstufenreaktionsgemisch aufzuarbeiten und zu reinigen. Das Chlorsulfonylbenzoylchlorid wird in hohen Ausbeuten in einer einzigen Stufe erhalten, ohne daß es zu einer Zersetzung des Produkts kommt.

(2) Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man Chlorsulfonylbenzoylchlorid, bei dem die Chlorsulfonylgruppe in jeder gewünschten Position, nämlich in der o-, m- oder p-Position zur Chlorformylgruppe stehen kann. Dies gelingt durch Auswahl des Ausgangsmaterials.

(3) Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildete Chlorsulfonylbenzoylchlorid hat eine hohe Reinheit und es ist demgemäß nicht erforderlich, eine spezielle Reinigungsstufe anzuwenden und das Produkt kann direkt als Ausgangsmaterial für die nachfolgenden Stufen eingesetzt werden.

(4) Als Chlorierungsmittel wird Phosgen verwendet, welches wirtschaftlich ist und leicht zugänglich ist. Demgemäß ist das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft industriell durchführbar, und zwar im Vergleich mit den teuren herkömmlichen Chlorierungsmitteln, wie Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid und Thionylchlorid.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

In einen mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Kühler und einem Tropftrichter ausgerüsteten Vierhalskolben gibt man 20,2 g o-Sulfobenzoesäure, 75 ml Tetrachlorkohlenstoff und 0,22 g Dimethylformamid. Die Mischung wird bei 70 - 75 °C gerührt und 75 ml einer Lösung von Phosgen in Tetrachlorkohlenstoff (Phosgeengehalt 30 % W/V) werden tropfenweise hinzugegeben. Die Umsetzung findet während 7 h statt. Nach der Reaktion wird Stickstoffgas eingeleitet, um das überschüssige

Phosgen zu entfernen. Die Reaktionslösung wird eingeengt, um das Lösungsmittel zu entfernen und das Produkt wird unter vermindertem Druck destilliert. Man erhält 21,8 g des destillierten Produkts mit einem Siedepunkt von 142 - 146 °C/4 mmHg (Ausbeute 91,2 %). Die gaschromatographische Analyse zeigt, daß es sich bei dem destillierten Produkt um eine Mischung von o-Chlorsulfonylbenzoylchlorid und Dichlortolylsulton handelt.

Herstellung von o-Sulfobenzimid

20 g der Mischung von o-Chlorsulfonylbenzoylchlorid und Dichlortolylsulton werden tropfenweise zu 40 ml Methanol unter Rühren bei 15 - 20 °C gegeben und die Mischung wird während 1 h zur Durchführung der Umsetzung gerührt. Nach der Reaktion wird die Reaktionsmischung tropfenweise zu 35 g einer 8%-igen Lösung von Ammoniak in Wasser unter Rühren bei 20 - 25 °C gegeben und die Reaktionsmischung wird über Nacht stehen gelassen. Sodann wird das Methanol von dem Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck abdestilliert und Salzsäure wird zur Einstellung des pH-Wertes auf 1 - 2 hinzugegeben. Die ausgefällten Kristalle werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 14,3 g weiße Kristalle von o-Sulfobenzimid mit einem Schmelzpunkt von 227 - 228 °C (Ausbeute 93 %).

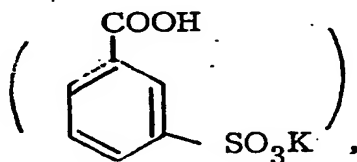
Beispiel 2

Nach dem Verfahren des Beispiels 1 setzt man p-Sulfobenzoesäure mit Phosgen um. Hierzu mischt man 20,2 g p-Sulfobenzoesäure in 75 ml Tetrachlorkohlenstoff und 0,22 g Dimethylformamid mit 75 ml einer Lösung von Phosgen in Tetrachlorkohlenstoff (Phosgeengehalt 30 % W/V). Nach der Reaktion wird das überschüssige Phosgen entfernt und das Reaktionsgemisch wird eingeengt und die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert. Man erhält 22,0 g weiße Kristalle von p-Chlorsulfonylbenzoylchlorid mit einem Schmelzpunkt von 56-58 °C (Ausbeute 92 %).

609882/1144

Beispiel 3

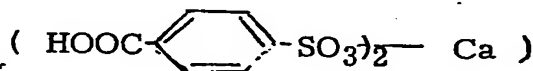
In einen Vierhalskolben, welcher mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Kühler und einem Phosgeneinlaßrohr ausgerüstet ist, gibt man 24,0 g des Monokaliumsalzes von m-Sulfobenzoesäure



sowie 150 ml Toluol und 0,22 g Dimethylformamid. Die Reaktionsmischung wird bei 80 °C gerührt und 23 g Phosgen werden während 4 h eingeleitet. Die Reaktion wird unter Rückfluß bei 80 - 90 °C während 3 h unter Rühren fortgesetzt. Nach beendeter Reaktion wird Stickstoffgas eingeleitet, um das überschüssige Phosgen zu entfernen. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert, um Kaliumchlorid zu entfernen und das Filtrat wird eingeeengt und unter vermindertem Druck destilliert, wobei man 22,8 g von farblosem flüssigem m-Chlorsulfonylbenzoylchlorid mit einem Siedepunkt von 146 - 148 °C/5 mmHg erhält (Ausbeute 95,2 %).

Beispiel 4

Nach dem Verfahren des Beispiels 3 setzt man das Calciumsalz von p-Sulfobenzoesäure



mit Phosgen um, indem man 24,1 g des Calciumsalzes der p-Sulfobenzoesäure, 150 ml Toluol, 0,35 g Dimethylformamid und 23 g Phosgen einsetzt. Nach beendeter Reaktion wird Stickstoffgas eingeleitet, um das überschüssige Phosgen zu entfernen.

Das Reaktionsgemisch wird filtriert, um das gebildete Kaliumchlorid abzutrennen und das Filtrat wird eingeeengt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und aus Petroläther umkristallisiert. Man erhält 21,3 g weiße Kristalle von p-Chlorsulfonylbenzoylchlorid mit einem Schmelzpunkt von 57 - 58 °C (Ausbeute 89,0 %).

609882/1144

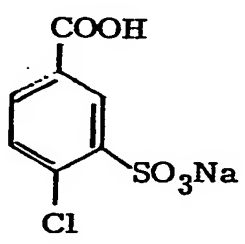
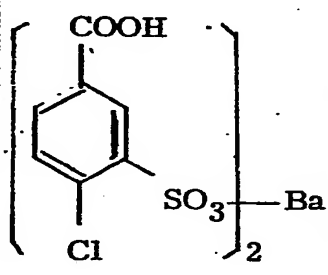
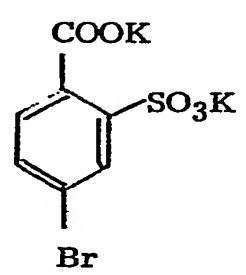
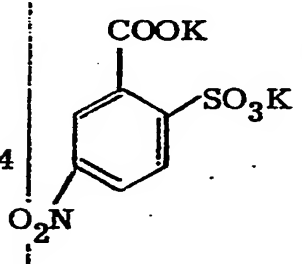
Vergleichsversuch

In einen mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Kühler ausgerüsteten Vierhalskolben, gibt man 24,0 g des Monokaliumsalzes der m-Sulfobenzoesäure und 20,8 g Phosphorpentachlorid und die Mischung wird zur Durchführung der Umsetzung während 5 h bei 100 - 110 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird Phosphoroxychlorid abdestilliert und das Produkt wird mit Äther extrahiert und mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ätherlösung wird eingeeengt und getrocknet. Man erhält 18,6 g m-Chlorsulfonylbenzoylchlorid (Ausbeute 78,0 %).

Beispiel 5

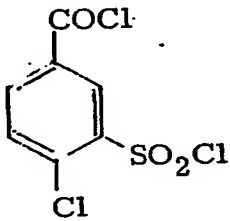
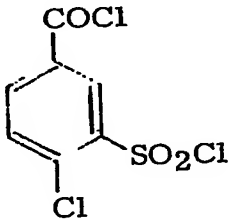
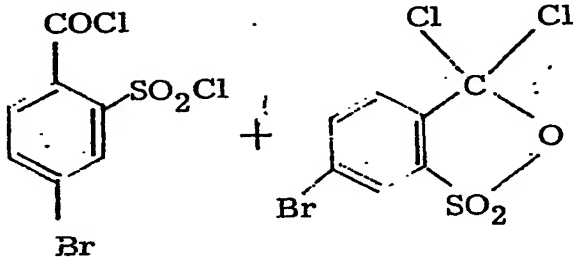
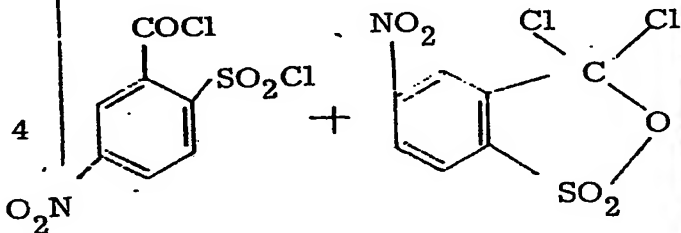
Nach dem Verfahren des Beispiels 4 setzt man jeweils eine aromatische Sulfocarbonsäure oder ein Alkalimetallsalz oder ein Erdalkalimetallsalz derselben mit Phosgen in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart von Dimethylformamid um. Man erhält dabei verschiedene Chlorsulfonylbenzoylchloride. Die Reaktionsbedingungen, Ausgangsmaterialien und Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Ver- such Nr.	Ausgangsmaterial		Phosgen- menge (g)	Lösungs- mittel u. Menge (ml)	DMF- Menge (g)	Reak- tions- temp. (°C)	Reak- tions- dauer (h)
	Verbindung	Menge (g)					
1		25.9	23.0	Chlor - benzol- 150	0.3	80	6
2		30.4	23.5	Xylol 150	0.3	90	7
3		35.7	22.0	Propio- nitril 150	0.25	80	7
4		32.3	22.5	Methyl- äthyl- keton 150	0.4	75	8

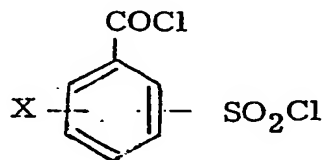
Bemerkung: DMF = Dimethylformamid

Tabelle 1 Fortsetzung

Ver- such Nr.	Produkt			
	Verbindung	Menge (g)	Ausbeute (%)	F.p. (°C)
1		25.4	93.0	40 - 42
2		24.0	88.0	40 - 42
3		29.3	92.0	83 - 89
4		25.3	89.0	51 - 57

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung von Chlorsulfonylbenzoylchlorid der Formel



wobei X ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Nitrogruppe bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man Phosgen mit einer aromatischen Sulfocarbonsäure der Formel



oder einem Alkalimetallsalz oder einem Erdalkalimetallsalz derselben in Gegenwart von Dimethylformamid umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einem inerten Lösungsmittel durchführt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als aromatische Sulfocarbonsäure o-, m- oder p-Sulfobenzoesäure einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als aromatische Sulfocarbonsäure o-, m- oder p-Halogensulfobenzoesäure oder -nitrosulfobenzoesäure einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Monometallsalz oder Dimetallsalz der aromatischen Sulfocarbonsäure einsetzt.

609882/1144

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Dimethylformamid im Bereich von 0,01 bis 0,3 Mol pro Mol der aromatischen Sulfocarbon-säure (I) liegt.

609882/1144

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)